Вестник Донского государственного технического университета. 2019. Т. 19, № 3. С. 268–280. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006
Vestnik of Don State Technical University. 2019. Vol. 19, no. 3, pp. 268–280. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006

ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ
INFORMATION TECHNOLOGY, COMPUTER SCIENCE, AND MANAGEMENT

УДК 519.87+004.421 https://doi.org/10.23947/1992-5980-2019-19-3-268-280

Моделирование и численный анализ влияния реакции диссоциации (рекомбинации) молекул воды на перенос ионов соли в диффузионном слое*

Н. О. Чубырь[1], А. В. Коваленко[2], М. Х. Уртенов[3], А. И. Сухинов[4], В. А. Гудза[5]**

[1] Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Российская Федерация
[2,3,5] Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
[4] Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Российская Федерация

Modeling and numerical analysis of the effect of dissociation/recombination of water molecules on the transport of salt ions in diffusion layer***

N. O. Chubyr[1], A. V. Kovalenko[2], M. Kh. Urtenov[3], A. I. Sukhinov[4], V. A. Gudza[5]**

[1] Kuban State Technological University, Krasnodar, Russian Federation
[2,3,5] Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
[4] Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

Введение. Статья посвящена теоретическому изучению переноса ионов бинарной соли с учетом реакции диссоциации (рекомбинации) воды. Цели исследования: построение математической модели; разработка алгоритма численного решения краевой задачи, соответствующей математической модели; развитие теории подобия, включая переход к безразмерному виду с использованием характерных величин; определение физического смысла тривиальных критериев подобия; нахождение нетривиальных критериев подобия; построение и анализ вольтамперной характеристики (ВАХ).

Материалы и методы. При теоретическом исследовании и численном анализе переноса ионов бинарной соли учитывается реакция диссоциации (рекомбинации) воды. При этом используются уравнение теплопроводности и математическая модель электродиффузии одновременно четырех видов ионов (двух ионов соли, а также ионов H^+ и OH^-) в диффузионном слое электромембранных систем с идеально селективной мембраной.

Для дифференциальных уравнений первого порядка ставится сингулярно возмущенная краевая задача. В уравнении для напряженности электрического поля правая часть не зависит от напряженности. При численном решении дискретизированной системы уравнений методом Ньютона — Канторовича это обусловливает проблемы устойчивости метода. В связи с этим краевая задача приводится к виду, удобному для численного решения: обеспечивается переход к системе уравнений второго порядка, рассчиты-

Introduction. The paper presents a theoretical study on binary salt ion transport considering the water dissociation/recombination reaction. The work objectives are as follows: to build a mathematical model; to develop an algorithm for the numerical solution to the boundary value problem corresponding to the mathematical model; to work out the similarity theory including the transition to a dimensionless form using characteristic quantities; to determine a physical meaning of trivial similarity criteria; to find nontrivial similarity criteria; to build and analyze the volt-ampere characteristic (VAC).

Materials and Methods. The theoretical study and numerical analysis of the transport of binary salt ions consider the dissociation/recombination reaction of water. In this case, the heat transfer equation and the mathematical model of electrodiffusion of four types of ions simultaneously (two salt ions, as well as H^+ and OH^-ions) in the diffusion layer of electromembrane systems with a perfectly selective membrane are used. For the first-order differential equations, a singularly perturbed boundary-value problem is set. In the equation for the electric field, the right side is independent of the intensity. In the numerical solution to the digitized system of equations by the Newton-Kantorovich method, this causes the stability of the method. In this regard, the boundary-value problem is reduced for numerical solution: a transition to a system of the second-order equations is provided, and the missing boundary conditions for the electric field strength are calculated.

*Работа выполнена в рамках ПНИЭР № 14.577.21.0260 (федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы»), а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-08-00252 А «Теоретическое и экспериментальное исследование вольтамперных характеристик электромембранных систем».

**E-mail: chubyr-natalja@mail.ru, savanna-05@mail.ru, urtenovmax@mail.ru, sukhinov@gmail.com, vitaliy.gudza@gmail.com

*** The research is done within the frame of the AR&D no. 14.577.21.0260 (federal target program "Research and development in priority areas for development of scientific and technological complex of Russia for 2014–2020"), as well as with the financial support of the RFFI in the framework of scientific project 19-08-00252 A "Theoretical and experimental study of the current-voltage characteristics of electromembrane systems".

ваются недостающие краевые условия для напряженности электрического поля.
Результаты исследования. Разработаны новая математическая модель, алгоритм численного решения краевой задачи, программное обеспечение. Проведен численный анализ и определены фундаментальные закономерности переноса ионов соли с учетом реакции диссоциации (рекомбинации) молекул воды, температурных эффектов и Джоулева разогрева. Построена и проанализирована ВАХ.
Обсуждение и заключение. Рассмотрен перенос ионов бинарной соли через диффузионный слой у катионообменной мембраны. Предложена математическая модель названного процесса, которая учитывает температурные эффекты, обусловленные реакциями диссоциации (рекомбинации) молекул воды и Джоулевым нагревом в растворе. Установлены основные закономерности переноса ионов соли с учетом реакции диссоциации (рекомбинации) молекул воды и температурных эффектов. Температурные эффекты от реакции диссоциации (рекомбинации) и Джоулева разогрева в ОЭН практически незаметны (исключение — область рекомбинации, ОР). Джоулев нагрев в области пространственного заряда (ОПЗ) на два порядка больше охлаждающего эффекта реакции диссоциации воды. При рекомбинации в ОР выделяется примерно столько же тепла, сколько при Джоулевом нагреве в расширенной ОПЗ. Однако из-за малых размеров ОР влияние этого тепла незаметно. Значит, можно считать, что есть только один источник тепла на межфазной границе в ОПЗ, который благодаря своему заметному размеру обусловливает значительное повышение температуры во всем диффузионном слое. Отсюда следует, что возможно возникновение и развитие гравитационной конвекции. Общие выводы, следующие из полученных результатов, открывает возможность интенсификации процесса переноса ионов соли в электродиализных аппаратах.

Research Results. A new mathematical model, a numerical algorithm to solve a boundary value problem, and software are developed. A numerical analysis is carried out, and fundamental laws of the transport of salt ions are determined considering the dissociation/recombination reaction of water molecules, temperature effects, and Joule heating. The VAC is built and analyzed.
Discussion and Conclusions. The transport of binary salt ions through a diffusion layer near a cation exchange membrane is considered. A mathematical model of this process is proposed. It takes into account the temperature effects due to dissociation/recombination reactions of water molecules and Joule heating in a solution. The basic laws of the transport of salt ions are established considering the dissociation/recombination reaction of water molecules and temperature effects. The temperature effects of the dissociation/recombination reaction and the Joule heating in the electroneutrality region (ENR) are almost imperceptible (with the exception of the recombination region, RR). The Joule heating in the space-charge region (SCR) is by two orders of magnitude larger than the cooling effect of the water dissociation reaction. Upon recombination, approximately the same heat is released in the RR as during Joule heating in the expanded SCR. However, due to the small size of the RR, the effect of this heat is imperceptible. Therefore, we can assume that there is only one heat source at the interface in the SCR, which, due to its noticeable size, causes a significant increase in temperature in the entire diffusion layer. It follows that the emergence and development of gravitational convection is possible. General conclusions, following from the results obtained, open up the possibility of intensifying the process of transport of salt ions in the electrodialysis machines.

Ключевые слова: мембранные системы, ионообменная мембрана, пространственный заряд, расширенная область пространственного заряда, диссоциация (рекомбинация) молекул воды.

Keywords: membrane system, ion exchange membrane, space charge, extended space-charge region, dissociation-recombination reaction of water molecules.

Образец для цитирования: Моделирование и численный анализ влияния реакции диссоциации (ре-комбинации) молекул воды на перенос ионов соли в диффузионном слое / Н. О. Чубырь [и др.] // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. — 2019. — Т. 19, № 3. — С. 268−280. https://doi.org/10.23947/1992-5980-2019-19-3-268-280

For citation: N.O. Chubyr, et al. Modeling and numerical analysis of the effect of dissociation-recombination of water molecules on the transport of salt ions in diffusion layer. Vestnik of DSTU, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 268−280. https://doi.org/10.23947/1992-5980-2019-19-3-268-280

Введение. Интенсивный токовый режим предполагает использование токов, в несколько раз превышающих предельный электродиффузионный. В этом случае в мембранных системах возникают вторичные (или сопряженные) явления концентрационной поляризации:

— пространственный электрический заряд занимает макроскопическую область, сопоставимую с толщиной диффузионного слоя;

— меняется pH раствора [1–3], что объясняется расщеплением воды;

— формируются микроконвективные течения и пр.

Учет влияния реакции диссоциации (рекомбинации) молекул воды важен для понимания процессов переноса в электромембранных системах, поскольку ряд авторов считает, что появление новых носителей заряда H^+ и OH^- может обусловить уменьшение или даже исчезновение пространственного заряда, являющегося основой других механизмов переноса (например, электроконвекции). Реакция диссоциации молекул воды — эн-

дотермическая, а реакция рекомбинации — экзотермическая. Центры реакционных областей разделены в пространстве. Это вызывает неравномерное распределение температуры и, следовательно, влияет на все физические свойства воды: коэффициент диссоциации, теплоемкость и пр. Кроме того, неравномерное распределение температуры может вызвать гравитационную конвекцию. Таким образом, исследование температурных эффектов, связанных с реакциями диссоциации и рекомбинации молекул воды, является актуальной задачей [4]. В данной работе ограничимся учетом влияния неравномерного распределения температуры на коэффициент диссоциации молекул воды.

Материалы и методы

1. Математическая модель

1.1. Система уравнений

Рассмотрим одномерный стационарный процесс переноса для однозарядных ионов соли в диффузионном слое Нернста. Учтем при этом реакции диссоциации (рекомбинации) воды и температурные эффекты, связанные с Джоулевым разогревом раствора. Такой случай описывается системой уравнений [5]:

$$j_1 = \frac{-F}{RT_0} D_1 C_1 \frac{d\varphi}{dx} - D_1 \frac{dC_1}{dx}, \tag{1}$$

$$j_2 = \frac{F}{RT_0} D_2 C_2 \frac{d\varphi}{dx} - D_2 \frac{dC_2}{dx}, \tag{2}$$

$$j_3 = \frac{-F}{RT_0} D_3 C_3 \frac{d\varphi}{dx} - D_3 \frac{dC_3}{dx}, \tag{3}$$

$$j_4 = \frac{F}{RT_0} D_4 C_4 \frac{d\varphi}{dx} - D_4 \frac{dC_4}{dx}, \tag{4}$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{-F}{\varepsilon_r}(C_1 - C_2 + C_3 - C_4), \tag{5}$$

$$0 = \frac{-dj_i}{dx} + R_i, \quad i = 1, \ldots, 4, \tag{6}$$

$$k\frac{d^2T}{dx^2} + E \cdot I + \beta\big(C_3C_4 - k_w(T)\big) = 0. \tag{7}$$

Здесь $R_1 = R_2 = 0, R_3 = R_4 = k_d C_{H_2O} - k_r C_3 C_4 = k_r(k_w - C_3C_4)$, $k_w(T) = \acute{k}_w e^{b(T-T_0)}$, $i = 1{,}2$ — индексы ионов соли; $i = 3$ и $i = 4$ — соответственно индексы ионов водорода H^+ и гидроксила OH^-; $E = \frac{-d\varphi}{dx}$ — напряженность электрического поля; C_i, j_i, D_i — соответственно концентрация, поток, коэффициент диффузии i-го иона; $k_d(T)$ — константа скорости диссоциации воды; k_r — константа скорости рекомбинации ионов водорода H^+ и гидроксила OH^-; $\acute{k}_w$— константа равновесия; ε_r — диэлектрическая проницаемость раствора; F — число Фарадея; I — общая плотность тока; k — коэффициент теплопроводности; ρ_0 — плотность раствора; c_p — удельная теплоемкость раствора; $G = E \cdot I$ — плотность источников тепла, связанного с прохождением электрического тока через раствор (Джоулев разогрев раствора); $\beta = qk_r$, $Q = \beta\left(C_3C_4 - \frac{k_d C_{H_2O}}{k_r}\right) = qk_r\big(C_3C_4 - k_w(T)\big)$ — плотность источников и стоков тепла, связанного с реакциями рекомбинации и диссоциации молекул воды.

Общая плотность тока I равна: $I = I_s + I_w$.

$$I_s = F \cdot (j_1 - j_2),\ I_w = F \cdot (j_3 - j_4). \tag{8}$$

Здесь I_s — плотность парциального тока по ионам соли; I_w — плотность парциального тока по ионам воды.

Из (6)–(8) следует: $j_1 = const$, $j_2 = const$, $I_s = F \cdot (j_1 - j_2) = const$, $I_w = const$, но $j_3 \neq const$, $j_4 \neq const$, $\alpha^2 = \frac{k}{\rho_0 c_p}$ — коэффициент температуропроводности раствора.

1.2. Краевые условия

Будем считать, что $x = 0$ соответствует глубине раствора, где выполняется условие электронейтральности $C_1 - C_2 + C_3 - C_4 = 0$, а $x = \delta$ соответствует условной межфазной границе «раствор — мембрана». Таким образом, $\delta^{(u)}$ — толщина диффузионного слоя Нернста.

В этой работе для определенности рассматривается катионообменная мембрана (КОМ), которая для простоты будет предполагаться идеально селективной ($j_2^{(u)} = 0$).

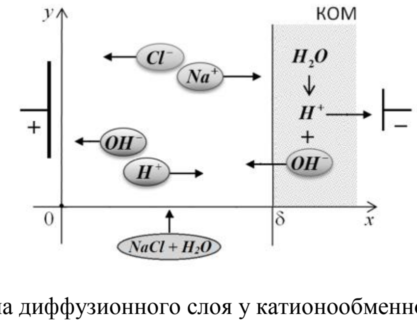


Рис. 1. Схема диффузионного слоя у катионообменной мембраны

1) Краевые условия в глубине раствора ($x = 0$)

Положим, $C_1(0) = C_{10}$, $C_2(0) = C_{20}$, $C_3(0) = C_{30}$, $C_4(0) = \frac{\acute{k}_w}{C_{30}}$, причем $C_{10} + C_{30} = C_{20}$, $T(\delta) = T_0$.

2) Краевые условия на межфазной границе «раствор-мембрана» ($x = \delta$)

Полагаем, $C_1(\delta) = C_{1m}$, $C_3(\delta) = C_{3m}$. При этом сумма $C_{1m} + C_{3m}$ сопоставима с табличным значением обменной емкости катионообменной мембраны. Плотность потока $j_4(\delta) = j_{4m}$ ионов OH^{-} определяется каталитической реакцией диссоциации молекул воды в тонком поверхностном слое катионообменной мембраны. Для температуры используется условие баланса потоков в точке $x = \delta$ [1]:

$$-k\frac{dT(\delta)}{dx} = G(\delta)\delta + Q(\delta)\delta + q\frac{dj_4(\delta)}{dx}.$$

2. Переход к безразмерному виду

2.1. Характерные величины и формулы перехода к безразмерному виду

В качестве характерной концентрации C_0 возьмем концентрацию катионов соли C_{10}. Реальные значения C_{10} находятся в диапазоне $10^{-5}M - 1M$. В качестве характерной температуры возьмем комнатную температуру $T_0 = 298K$. В качестве характерной длины рассмотрим толщину диффузионного слоя δ, который имеет порядок 10^{-4}м. Обозначим $D_0 = \frac{2D_1D_2}{D_1+D_2}$ — коэффициент диффузии электролита (*NaCl*), $\varphi_0 = \frac{RT_0}{F}$ — тепловой потенциал [5].

Перейдем к безразмерным величинам:

$$x^{(u)} = \frac{x}{\delta},\ \varphi^{(u)} = \frac{\varphi}{\varphi_0},\ E^{(u)} = \frac{-\delta}{\varphi_0}\frac{d\varphi}{dx},\ I^{(u)} = \frac{I}{I_{np}},\ D_i^{(u)} = \frac{D_i}{D_0},\ I_s^{(u)} = \frac{I_s}{I_{np}},\ I_w^{(u)} = \frac{I_w}{I_{np}},\ C_i^{(u)} = \frac{C_i}{C_{10}},\ j_i^{(u)} = \frac{j_i\delta}{D_iC_{10}} = \frac{j_iF}{D_i^{(u)}I_{np}},\ i = 1,2,3,4,\ T^{(u)} = \frac{T}{T_0},\ I_{np} = \frac{D_0C_{10}F}{\delta}.$$

Тогда $k_W^{(u)}(T) = \frac{k_W(T)}{(C_{10})^2} = \gamma^{(u)}e^{b^{(u)}(T^{(u)}-1)}$, где $\gamma^{(u)} = \frac{\acute{k}_w}{(C_{10})^2}$, $b^{(u)} = bT_0$.

Положим, $\varepsilon^{(u)} = \frac{RT_0\varepsilon_r}{C_{10}F^2\delta^2}$, $a^{(u)} = \frac{RT_0\varepsilon_r}{F^2}\frac{k_r}{D_0}$.

2.2. Переход к безразмерному виду в уравнениях

Ориентируясь на [6], перейдем к безразмерному виду в системе уравнений (1)–(6):

$$\frac{dC_{1\ 1}^{(u)}}{dx} = C_1^{(u)}E^{(u)} - j_1^{(u)}, \quad (9)$$

$$\frac{dC_2^{(u)}}{dx} = -C_2^{(u)}E^{(u)} - j_2^{u}, \quad (10)$$

$$\frac{dC_3^{(u)}}{dx} = C_3^{(u)}E^{(u)} - j_3^{(u)}, \quad (11)$$

$$\varepsilon^{(u)}D_3^{(u)}\frac{d}{dx}j_3^{(u)} = a^{(u)}\left(\acute{k}_w^{(u)}e^{b^{(u)}(T^{(u)}-1)} - C_3^{(u)}C_4^{(u)}\right), \quad (12)$$

$$\frac{dC_4^{(u)}}{dx} = -C_4^{(u)}E^{(u)} - j_4^{(u)}, \quad (13)$$

$$\varepsilon^{(u)}D_4^{(u)}\frac{d}{dx}j_4^{(u)} = a^{(u)}\left(\acute{k}_w^{(u)}e^{b^{(u)}(T^{(u)}-1)} - C_3^{(u)}C_4^{(u)}\right), \quad (14)$$

$$\varepsilon^{(u)}\frac{dE^{(u)}}{dx} = C_1^{(u)} - C_2^{(u)} + C_3^{(u)} - C_4^{(u)}. \quad (15)$$

Запишем общую плотность тока в виде $I_s^{(u)} + I_w^{(u)} = I^{(u)}$.

Здесь

$$I_s^{(u)} = D_1^{(u)}j_1^{(u)} - D_2^{(u)}j_2^{(u)},\ I_w^{(u)} = D_3^{(u)}j_3^{(u)} - D_4^{(u)}j_4^{(u)},$$

причем для идеально селективной мембраны $j_2^{(u)} = 0$ и, следовательно,

$$I_s^{(u)} = D_1^{(u)}j_1^{(u)}.$$

При переходе к безразмерному виду уравнение теплопроводности (7) приобретает вид:

$$k^{(u)}\frac{d^2T^{(u)}}{\left(dx^{(u)}\right)^2} + E^{(u)}\cdot I^{(u)} + \beta^{(u)}\left(C_3^{(u)}C_4^{(u)} - \gamma^{(u)}e^{b^{(u)}(T^{(u)}-1)}\right) = 0. \quad (16)$$

Здесь $k^{(u)} = \frac{k}{D_0C_{10}R}$ и $\beta^{(u)} = \frac{qK_r\delta^2C_{10}}{D_0RT_0}$.

2.3. Физический смысл и оценка величин тривиальных критериев подобия

Параметры $\varepsilon^{(u)}, D_3^{(u)}, D_4^{(u)}, a^{(u)}, k^{(u)}, \acute{k}_w^{(u)}, \beta^{(u)}, b^{(u)}$ являются тривиальными критериями подобия. Определим их физический смысл и значения при характерных значениях входных параметров задачи.

1. $b^{(u)} \approx 15$.

2. Параметр $\gamma^{(u)}$ представляет собой квадрат отношения концентрации ионов H^{+} или OH^{-} в нейтральном растворе ($pH = 7$) к концентрации электролита. Его значения меняются в пределах от 10^{-10} до 10^{-18}, и он

может считаться малым параметром.

3. $\varepsilon^{(u)} = \frac{RT_0\varepsilon_r}{C_{10}F^2\delta^2} = 2\left(\frac{l_d}{\delta}\right)^2$, где $l_d = \sqrt{\frac{RT\varepsilon_0}{2C_{10}F^2}}$ — дебаевская длина. Таким образом, параметр $\varepsilon^{(u)}$ является удвоенным квадратом отношения дебаевской длины l_d к ширине диффузионного слоя δ. Значения $\varepsilon^{(u)}$ меняются в пределах от 10^{-11} до 10^{-7}, и этот параметр можно считать малым.

4. $a^{(u)} = \frac{RT_0\varepsilon_r}{F^2}\frac{k_r}{D_0} = \frac{RT_0\varepsilon_r}{2C_{10}F^2}\frac{2k_rC_{10}}{D_0} = \left(\frac{l_d}{l_r}\right)^2$. Здесь $l_r = \sqrt{\frac{D_0}{2k_rC_{10}}}$. Данная величина пропорциональная ширине области рекомбинации (ОР). Таким образом, параметр $a^{(u)}$ — это квадрат отношения дебаевской длины к ширине ОР l_r. Параметр $a^{(u)} = 14$ и в рамках данной задачи является универсальной постоянной, поскольку не зависит от входящих параметров задачи. Таким образом: $\frac{l_d}{l_r} = \sqrt{a^{(u)}} \approx 3{,}74$, т. е. ширина ОР составляет примерно 37 % от ширины квазиравновесной области пространственного заряда (ОПЗ, дебаевская длина).

2.4. Нетривиальные критерии подобия, физический смысл и оценка величин

В уравнении (16) безразмерные коэффициенты $k^{(u)}$ и $\beta^{(u)}$ являются тривиальными критериями подобия. Любое соотношение между тривиальными критериями называется нетривиальным критерием подобия. Ниже выразим $k^{(u)}$ и $\beta^{(u)}$ через другие известные критерии подобия.

1) Рассмотрим $k^{(u)} = \frac{k}{D_0C_{10}R} = \frac{\alpha^2\rho_0c_p}{D_0C_{10}R} = \frac{\alpha^2}{D_0}\cdot\frac{\rho_0c_p}{C_{10}R} =\cdot\frac{\rho_0c_p}{C_{10}R}$. Здесь $\frac{\alpha^2}{D_0}$ — число Льюиса — Семенова. Введем в рассмотрение безразмерное число $\mu = \frac{C_{10}R}{\rho_0c_p}$. Тогда $k^{(u)} =\cdot\frac{1}{\mu}$.

Число μ обозначает относительную удельную объемную теплоемкость, изменяется в пределах от 10^{-8} до 10^{-4}, и его можно рассматривать как малый параметр.

2) Рассмотрим параметр $\beta^{(u)} = \frac{qk_r\delta^2C_{10}}{D_0RT_0} = \frac{q\delta^2}{2RT_0}\frac{2k_rC_{10}}{D_0} = \frac{q}{2RT_0}\frac{\delta^2}{\frac{D_0}{2k_rC_{10}}} = Arn\frac{\delta^2}{2l_r^2}$. Здесь $Arn = \frac{q}{RT_0} = 22{,}8$ — безразмерная величина, являющаяся тепловым аналогом критерия Аррениуса. Она характеризует чувствительность количества тепла протекания химической реакции к изменению температуры. Так как $\frac{1}{2}\left(\frac{\delta}{l_r}\right)^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{l_d}{l_r}\right)^2\left(\frac{\delta}{l_d}\right)^2 = \frac{a}{\varepsilon}$, и $\varepsilon = 2\left(\frac{l_d}{\delta}\right)^2$, $a = 2\left(\frac{l_d}{l_r}\right)^2$, то $\beta^{(u)} = Arn\cdot\frac{a}{\varepsilon}$.

Таким образом, уравнение теплопроводности (16) имеет следующий безразмерный вид:

$$\varepsilon Le\frac{d^2T^{(u)}}{}.$$

3) Вычисления показывают, что

$$\gamma\mu = \frac{\acute{k}_w}{C_{10}}\frac{R}{\rho_0c_p} = \frac{\acute{k}_w\varepsilon F^2\delta^2}{RT_0\varepsilon_r}\frac{R}{\rho_0c_p} = \frac{\acute{k}_wF^2\delta^2}{\rho_0c_pT_0\varepsilon_r}\varepsilon.$$

Поскольку $\varepsilon^{(u)} = 2\left(\frac{l_d}{\delta}\right)^2$, то $N_a = \sqrt{\frac{\acute{k}_wF^2\delta^2}{\rho_0c_pT_0\varepsilon_r}} \approx 2{,}5\cdot10^{-3}$. Следовательно, получаем нетривиальный критерий подобия, который показывает соотношение

$$\gamma\mu = n_a^2\varepsilon.$$

Аналогично

$$\varepsilon\mu = n_{a,1}.$$

Здесь

$n_{a,1} = \frac{R^2T_0\varepsilon_r}{\rho_0c_pF^2\delta^2} \approx 3{,}5\cdot10^{-14}$, (17)

$\gamma = N_{a,2}\varepsilon^2$, (18)

$$N_{a,2} = \frac{F^4\delta^4\acute{k}_w}{R^2T_0^2\varepsilon_r^2}.$$

Заметим, что $n_a^2 = n_{a,1}N_{a,2}$.

2.5. Безразмерный вид системы уравнений

Таким образом, безразмерная система уравнений, описывающая модель, имеет вид (индекс *u* опущен для простоты записи):

$$\frac{dC_1}{dx} = C_1E - j_1,\ \frac{dC_2}{dx} = -C_2E - j_2,\ \frac{dC_3}{dx} = C_3E - j_3,$$

$$\varepsilon D_3\frac{d}{dx}j_3 = a\left(\gamma e^{b(T-1)} - C_3C_4\right),\ \frac{dC_4}{dx} = -C_4E - j_4,$$

$$\varepsilon D_4\frac{d}{dx}j_4 = a\left(\gamma e^{b(T-1)} - C_3C_4\right),\ \varepsilon\frac{dE}{dx} = C_1 - C_2 + C_3 - C_4.$$

$$\varepsilon Le\frac{d^2T}{dx^2} + \varepsilon\mu EI + \mu aArn\left(C_3C_4 - \gamma e^{b(T-1)}\right) = 0.$$

Система уравнений содержит три малых параметра ε, μ и γ, связанных соотношениями (17) и (18). Параметр ε входит в уравнения сингулярно, т. е. как коэффициент при производных, а параметр γ — регулярно, поэтому система уравнений является одновременно сингулярно и регулярно возмущенной.

2.6. Переход к безразмерному виду в краевых условиях

Безразмерные краевые условия имеют вид:

$$C_1|_{x=0} = 1, C_2|_{x=0} = 1 + C_{30}, C_3|_{x=0} = C_{30}, C_4|_{x=0} = C_{40} = \frac{\gamma}{C_{30}}, T(0) = 1,$$

$$C_1|_{x=1} = C_{1m}, C_3|_{x=1} = C_{3m}, j_4|_{x=1} = j_{4m},$$

$$-\acute{k}\frac{d}{dx}T(1) = \mu D_4 b_q \frac{d}{dx} j_4(1).$$

Замечание 1. В силу непрерывности справедливо:

$$I_W = D_3 j_{3m} - D_4 j_{4m} = D_3 j_{30} - D_4 j_{40}.$$

3. Алгоритм численного решения

3.1. Переход к краевой задаче для системы уравнений второго порядка

Из-за наличия малого параметра ε в уравнениях (12), (14) и (15) краевая задача (9)–(16) относится к сингулярно возмущенным, поэтому для численного решения система неудобна [7]. Кроме того, дифференциальные уравнения имеют первый порядок, а для них ставится краевая задача. В уравнении (15) для напряженности электрического поля правая часть не зависит от E. Этим обусловлены проблемы с устойчивостью при численном решении дискретизированной системы уравнений методом Ньютона — Канторовича [8]. Поэтому краевую задачу (9)–(16) следует привести к удобному для численного решения виду. Для этого перейдем к системе уравнений второго порядка:

$$\frac{d^2C_1}{dx^2} = \frac{d}{dx}(C_1E), \frac{d^2C_2}{dx^2} = \frac{-d}{dx}(C_2E), \frac{d^2C_3}{dx^2} = \frac{d}{dx}(C_3E) - \frac{a\left(\gamma e^{b(T-1)} - C_3C_4\right)}{\varepsilon D_3},$$

$$\frac{d^2C_4}{dx^2} = \frac{-d}{dx}(C_4E) - \frac{a\left(\gamma e^{b(T-1)} - C_3C_4\right)}{\varepsilon D_4}, \varepsilon\frac{d^2E}{dx^2} = E(C_1 + C_2) - j_1 + j_2 + \frac{dC_3}{dx} - \frac{dC_4}{dx},$$

$$\varepsilon Le\frac{d^2T}{dx^2} + \varepsilon\mu EI +\cdot \mu aArn\left(C_3C_4 - \gamma e^{b(T-1)}\right) = 0. \quad (19)$$

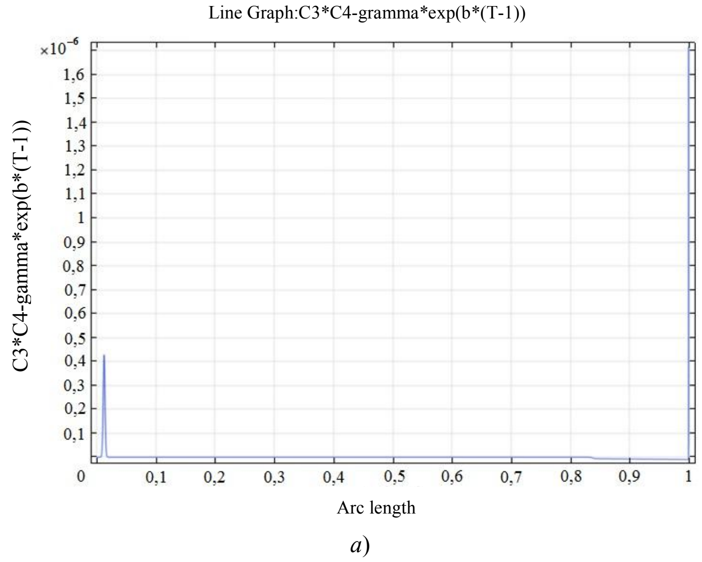
В связи с переходом к системам уравнения второго порядка необходимо дополнить исходные краевые условия недостающими краевыми условиями для функции E. Из краевых условий следует, что в точке $x = 0$ выполняется условие электронейтральности $C_{10} - C_{20} + C_{30} - C_{40} = 0$. В силу непрерывности с некоторой точностью в окрестности точки $x = 0$ выполняется $C_1 - C_2 + C_3 - C_4 \approx 0$, поэтому E_0 может быть вычислено из условия электронейтральности. Складывая уравнения для C_i, $i = 1, \ldots, 4$ и используя условие электронейтральности $C_{10} - C_{20} + C_{30} - C_{40} = 0$, можно получить соотношение $E|_{x=0} = \frac{I_S}{1+C_{20}} + \frac{d}{dx}\left(C_1(0) - C_2(0)\right)$.

Из уравнения для E при $x = 1$ имеем: $\varepsilon\frac{dE}{dx}\Big|_{x=1} = (C_1 - C_2 + C_3 - C_4)|_{x=1}$.

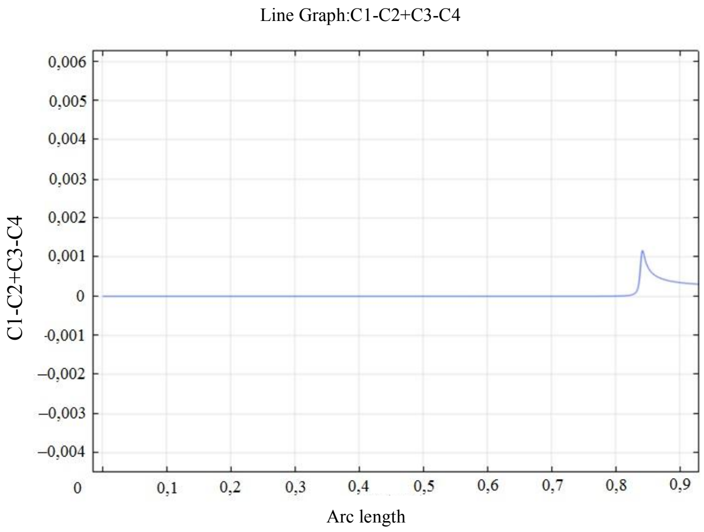
Результаты исследования

3.2. Результаты численного решения

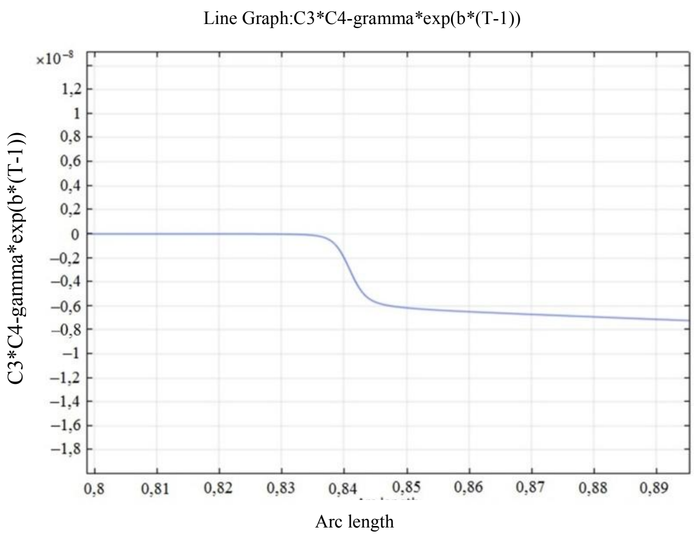
Для анализа результатов численного решения наряду с графиками искомых функций C_i, E, j_3, j_4, T рассмотрим графики функций $\rho(x) = C_1 - C_2 + C_3 - C_4$, $p(x) = C_3C_4 - \gamma e^{b(T-1)}$. Функция $\rho(x)$ характеризует распределение плотности зарядов, а $p(x)$ — отклонение от равновесия реакции диссоциации (рекомбинации).



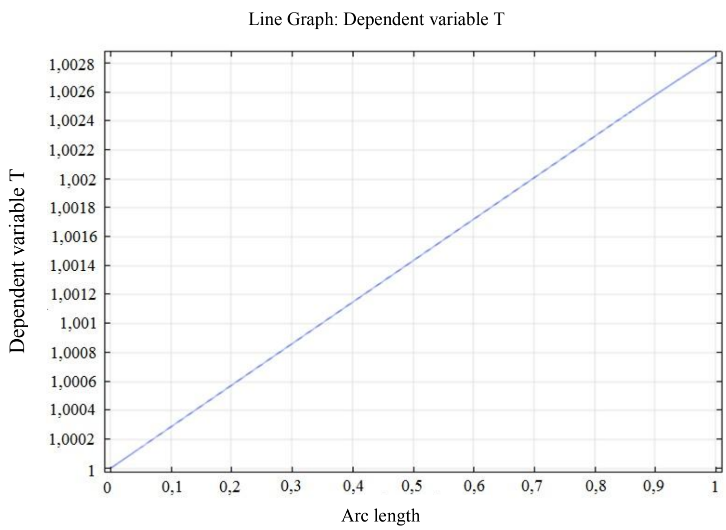
a)



б)



в)



г)

Рис. 2. График функции $\rho(x) = C_1 - C_2 + C_3 - C_4$ ([0; 0,93]) (*а*); график функции $p(x) = C_3C_4 - \gamma e^{b(T-1)}$(*б*); график функции $p(x) = C_3C_4 - \gamma e^{b(T-1)}$ в ОПЗ (*в*); график температуры (*г*)

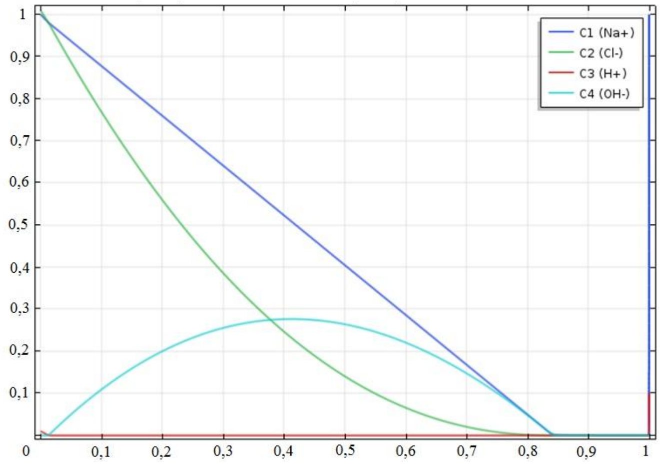
Из рис. 2 *а* следует, что диффузионный слой делится на три области. Первая — область электронейтральности (ОЭН), где $\rho(x) = 0$. Вторая — область пространственного заряда ($\rho(x) > 0$). Третья — промежу-

точный слой между ними, где плотность распределения зарядов имеет ярко выраженный локальный максимум. Сама ОПЗ делится на две части: расширенную и квазиравновесную (она очень мала и примыкает к межфазной границе). В квазиравновесной части ОПЗ распределение плотности зарядов подчиняется экспоненциальному закону (на рис. 2 не приведено).

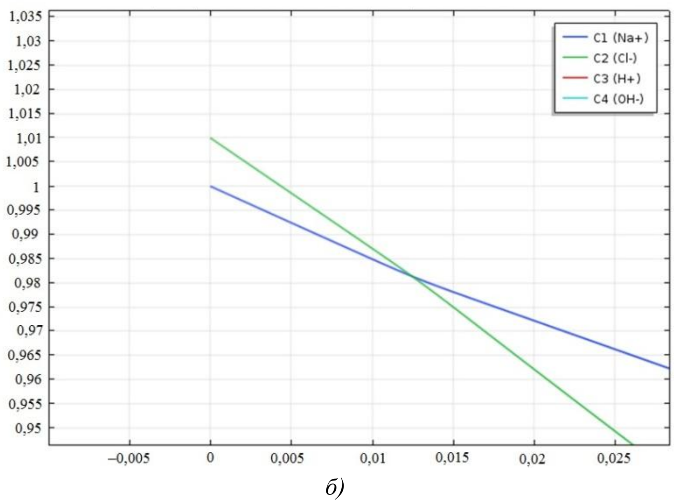
Общий вид графика функции $p(x)$ (рис. 2 *б*) показывает, что отклонение от равновесия происходит:
— в области рекомбинации, которая находится внутри ОЭН;
— в области пространственного заряда (рис. 2 *в*).

В первом случае $p(x) > 0$, то есть рекомбинация преобладает над диссоциацией $C_3C_4 \gg \gamma e^{b(T-1)}$. Во втором случае, наоборот, $p(x) < 0$, и диссоциация преобладает над рекомбинацией в ОПЗ, а также в промежуточном слое. Температура (рис. 2 *г*) увеличивается линейно на 0,0028 в безразмерном виде (или $0{,}0028 \cdot 298 = 0{,}83$ градуса). Увеличение зависит от общей плотности тока или скачка потенциала в диффузионном слое и может составить до десятков градусов. Очевидно, что все члены уравнения (19) по сравнению с первым малы, то есть вторая производная $\frac{d^2T}{dx^2} \approx 0$. Из этого следует, что температура является линейной и определяется краевыми условиями.

Line Graph: Dependent variable C1 Line Graph: Dependent variable C2
Line Graph: Dependent variable C3 Line Graph: Dependent variable C4

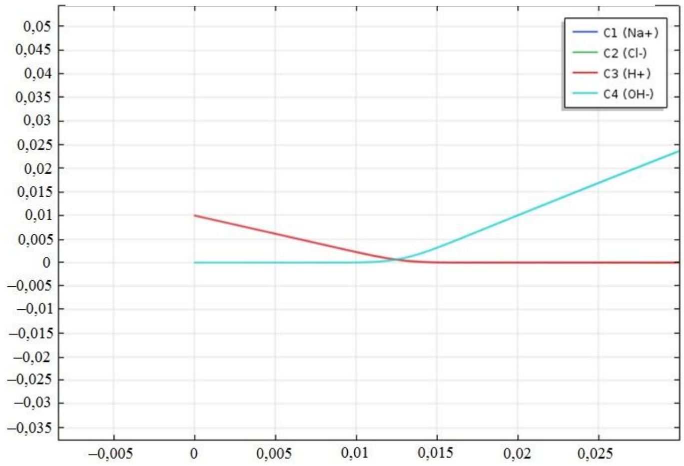


Line Graph: Dependent variable C1 Line Graph: Dependent variable C2
Line Graph: Dependent variable C3 Line Graph: Dependent variable C4



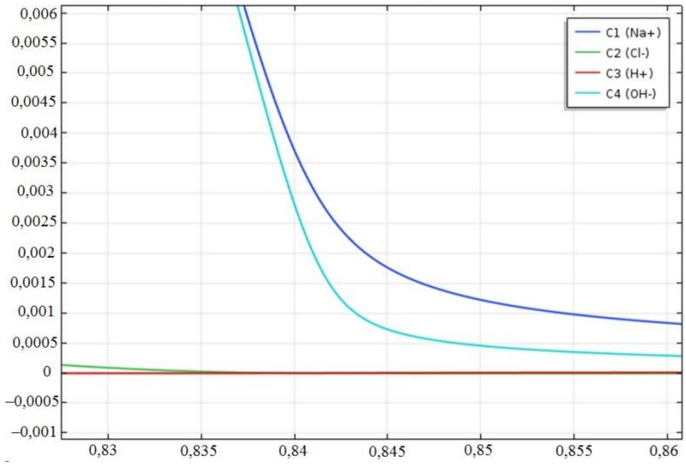
б)

Line Graph: Dependent variable C1 Line Graph: Dependent variable C2
Line Graph: Dependent variable C3 Line Graph: Dependent variable C4



в)

Line Graph: Dependent variable C1 Line Graph: Dependent variable C2
Line Graph: Dependent variable C3 Line Graph: Dependent variable C4

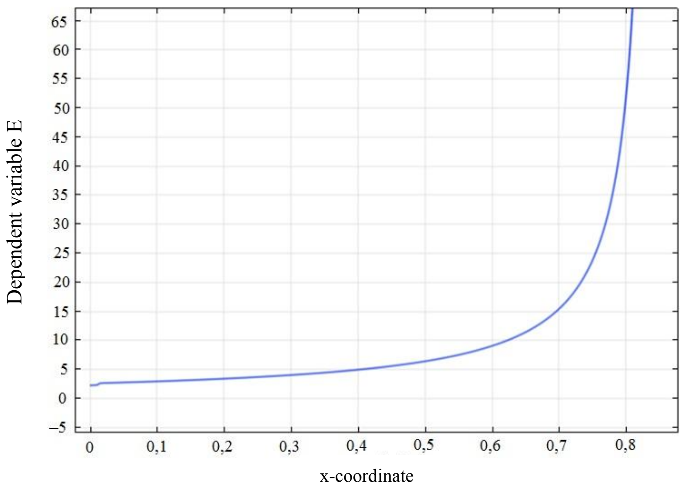


г)

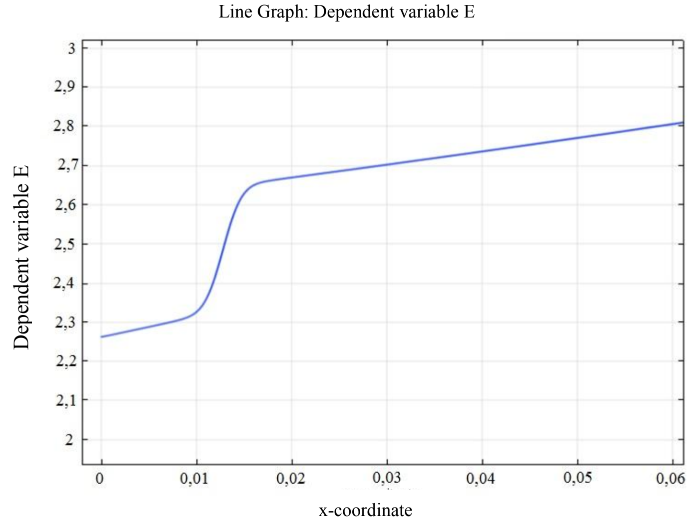
Рис. 3. Общий вид графиков функций C_1, C_2, C_3, C_4 (*а*); графики функций C_1 C_2 в окрестности нуля (*б*); графики функций C_3, C_4 в окрестности нуля (*в*); график функций C_1, C_2, C_3, C_4 в области пространственного заряда (*г*)

Как следует из рис. 3 *а*, концентрация натрия линейно падает в ОЭН и становится малой в ОПЗ, но она выше, чем концентрация остальных ионов (рис. 3 *г*). Центром ОР является точка пересечения графиков концентрации Na^+ и Cl^- и соответственно OH^- и H^+. Правее центра концентрация Cl^- убывает быстрее, чем концентрация Na^+. Возникающий из-за этого дефицит отрицательно заряженных ионов компенсируется быстрым ростом ионов гидроксила, и сохраняется условие электронейтральности (рис. 3 *а*).

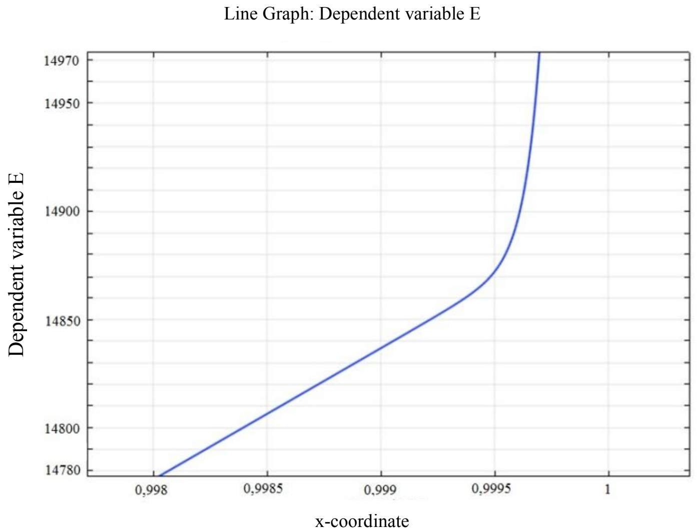
Line Graph: Dependent variable E



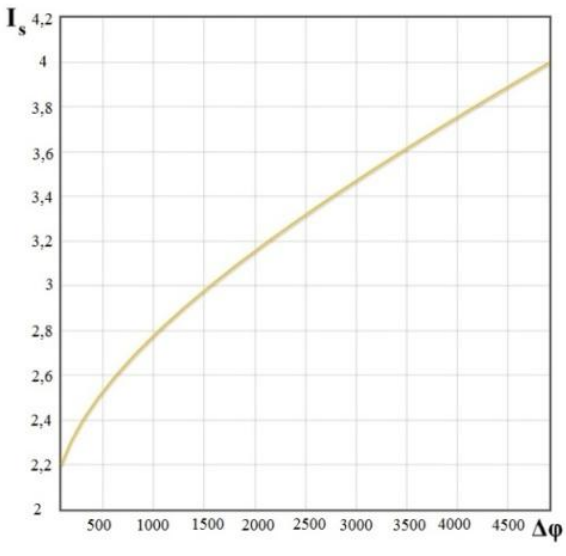
а)



б)



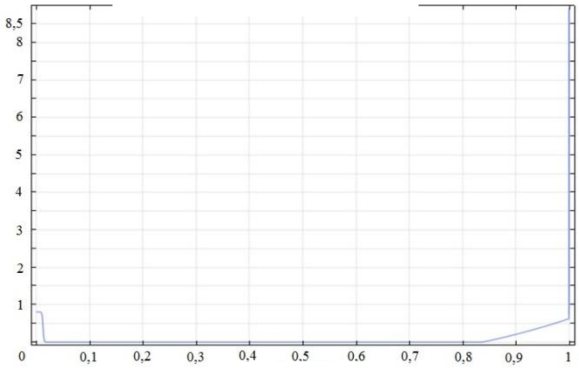
в)



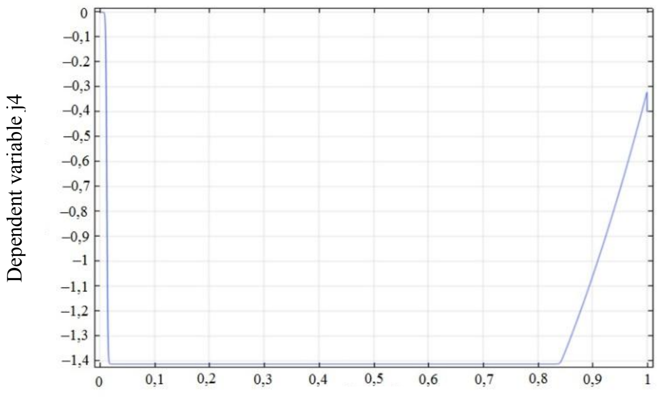
г)

Рис. 4. Общий вид графика функции E за исключением межфазной границы (*а*); график функции E вблизи ОР (*б*); график функции E вблизи межфазной границы (*в*), вольтамперная характеристика (*г*)

Из данных рис. 4 следует, что в ОЭН напряженность электрического поля быстро увеличивается в десятки раз (рис. 4 *а*). Особенно высокая скорость роста напряженности электрического поля отмечается в ОПЗ при достижении величин порядка $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$. В ОР имеется внутренний погранслой по напряженности электрического поля E (рис. 4 *б*). Это связано с тем, что меняются носители заряда: до ОР заряд определяется ионами Na^+, Cl^-, H^+, а после — ионами Na^+, Cl^-, OH^-. Появление «ступеньки» связано с тем, что коэффициент диффузии у водорода примерно в два раза больше коэффициента диффузии гидроксила. ВАХ неограниченно растет с увеличением скачка потенциала в запредельном режиме $I_s > 2$ (рис. 4 *г*). Этот рост происходит значительно медленнее, чем экспериментально наблюдаемый — значит, наряду с реакцией диссоциации (рекомбинации) воды существует и другой механизм сверхпредельного переноса. Общепринято, что таким механизмом является электроконвекция [9–11]. В связи с этим возникает проблема оценки и взаимодействия реакции диссоциации (рекомбинации) и электроконвекции.



а)



б)

Рис. 5. Графики потоков ионов водорода j_3 (*а*) и гидроксила j_4 (*б*)

Из данных рис. 5 видно, что поток ионов водорода положительный. Он постоянен слева от ОР и практически равен нулю справа от ОР вплоть до ОПЗ. В ОПЗ поток ионов водорода линейно увеличивается в связи с интенсивной диссоциацией воды. Поток ионов гидроксила левее ОР практически равен нулю, а правее — отрицателен и постоянен до ОПЗ. В ОПЗ поток ионов гидроксила так же, как поток ионов водорода, линейно растет. В квазиравновесной ОПЗ поток ионов гидроксила резко меняется и удовлетворяет граничному условию $j_4(1) = j_4(m)$. Область рекомбинации является внутренним погранслоем для потоков водорода и гидроксила — здесь они резко меняются.

Обсуждение и заключения. В данной работе рассмотрен перенос ионов бинарной соли через диффузионный слой у катионообменной мембраны. Предложена математическая модель названного процесса, которая учитывает температурные эффекты, обусловленные реакциями диссоциации (рекомбинации) молекул воды и Джоулевым нагревом в растворе. Эта модель состоит из 9 обыкновенных дифференциальных уравнений с соответствующими краевыми условиями. Разработан алгоритм численного решения краевой задачи, приведено ее численное исследование. Установлены основные закономерности переноса ионов соли с учетом реакции

диссоциации (рекомбинации) молекул воды и температурных эффектов.

Показано, что ВАХ неограниченно растет с увеличением скачка потенциала в запредельном режиме, причем значительно медленнее, чем в экспериментах. Следовательно, наряду с реакцией диссоциации (рекомбинации) воды существуют и другие механизмы сверхпредельного переноса (например, электроконвекция и гравитационная конвекция). Поэтому возникает проблема оценки взаимодействия реакций диссоциации (рекомбинации), электроконвекции и гравитационной конвекции.

Температурные эффекты от реакции диссоциации (рекомбинации) и Джоулева разогрева в ОЭН практически незаметны (исключение — ОР). Джоулев нагрев в ОПЗ на два порядка больше охлаждающего эффекта реакции диссоциации воды. При рекомбинации в ОР выделяется примерно столько же тепла, сколько при Джоулевом нагреве в расширенной ОПЗ. Однако из-за малых размеров ОР влияние этого тепла незаметно. Значит, можно считать, что есть только один источник тепла на межфазной границе в ОПЗ, который благодаря своему заметному размеру обусловливает значительное повышение температуры во всем диффузионном слое. Отсюда следует, что возможно возникновение и развитие гравитационной конвекции.

В работе рассматривается раствор хлористого натрия, однако проведенное исследование справедливо для раствора любой бинарной соли.

Общие выводы, следующие из полученных результатов, открывает возможность интенсификации процесса переноса ионов соли в электродиализных аппаратах.

Библиографический список

1. Simons, R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water / R. Simons // Nature, Land. — 1979. —Vol. 280. — P. 824–826.

2. Справочник химика 21. Химия и химическая технология [Электронный ресурс] / chem21.info. — Режим доступа: https://chem21.info/info/14102/ (дата обращения : 19.08.19).

3. Chubyr, N. O. About one particular solution of QECS tasks / N. O. Chubyr // Ion transport in organic and inorganic membranes. — Туапсе : Изд-во Кубан. гос. ун-та, 2009. — С. 38–40.

4. Влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита в мембранных системах в диффузионном слое. Часть 1. Математическая модель [Электронный ресурс] / А. В. Коваленко [и др.] // Политематический сетевой электрон. науч. журнал Кубан. гос. аграр. ун-та. — 2016. — № 7 (121). — Режим доступа : http://ej.kubagro.ru/2016/07/pdf/122.pdf. (дата обращения : 19.08.19). — IDA [article ID]: 1211607122. http://dx.doi.org/10.21515/1990–4665–121–122.

5. Математическое моделирование влияния основных температурных эффектов на стационарный перенос ионов соли в диффузионном слое / А. В. Коваленко [и др.] // Экологический вестник науч. центров Черноморского экономич. сотрудничества. — 2018. — № 3. — С. 78–86.

6. Влияние температурных эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды и Джоулевым нагревом раствора на стационарный перенос ионов соли в диффузионном слое / А. В. Коваленко [и др.] // Экологический вестник науч. центров Черноморского экономич. сотрудничества. — 2018. — № 4. — С. 67–84.

7. Коул, Дж. Д. Методы возмущений в прикладной математике / Дж. Д. Коул // Москва : Мир, 1972. — С. 274.

8. Краевая задача для плотности тока в области пространственного заряда / М. Х. Уртенов [и др.] // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. — 2010. — № 1. — С. 70–73.

9. Численное и асимптотическое решения неодномерной системы уравнений Нернста — Планка — Пуассона / А. В. Лаврентьев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Сев.-Кав. регион. Естественные науки. — 2010. — № 5 (159). — С. 17–22.

10. Математическое моделирование переноса ионов соли и диссоциации воды у границы ионообменная мембрана/раствор в интенсивных токовых режимах / М. Х. Уртенов [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. — 2018. — Т. 8, № 1. — С. 24–33.

11. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. — Москва : Наука, 1996. — 392 с.

Сдана в редакцию 22.01.2019
Принята к публикации 12.04.2019

Об авторах:

Чубырь Наталья Олеговна,
доцент кафедры «Прикладная математика» Кубанского государственного технологического университета (РФ, 350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2), кандидат физико-математических наук,
ORCID: https://orcid.org/0000–0003–3535–0361
chubyr-natalja@mail.ru

Коваленко Анна Владимировна,
доцент кафедры «Прикладная математика» Кубанского государственного университета
(РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149), кандидат экономических наук, доцент,
ORCID: https://orcid.org/0000–0002–3991–3953
savanna-05@mail.ru

Уртенов Махамет Хусеевич,
заведующий кафедрой «Прикладная математика» Кубанского государственного университета
(РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149), доктор физико-математических наук, профессор,
ORCID: https://orcid.org/0000–0002–0252–6247
urtenovmax@mail.ru

Сухинов Александр Иванович,
заведующий кафедрой, директор научно-исследовательского института Математического моделирования и прогнозирования сложных систем Донского государственного технического университета
(РФ, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина 1), доктор физико-математических, профессор,
ORCID: https://orcid.org/0000–0002–5825–1523
sukhinov@gmail.com

Гудза Виталий Александрович,
аспирант кафедры «Прикладная математика» Кубанского государственного университета
(РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149),
ORCID: https://orcid.org/0000–0003–3199–3589
vitaliy.gudza@gmail.com